

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5549107号
(P5549107)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 8/04 (2006.01) C O 8 G 8/04

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-101850 (P2009-101850)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成21年4月20日(2009.4.20)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2010-248435 (P2010-248435A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成22年11月4日(2010.11.4)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成24年4月4日(2012.4.4)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	森 邦夫
			千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内
		(72) 発明者	木本誠二
			千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内
		(72) 発明者	井上 唯之
			千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノボラック樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヒドロキシナフタレン類(A)とホルムアルデヒド(B)とを、有機溶剤と水を含有する系内で酸触媒下に反応させるノボラック樹脂の製造方法であって、前記ヒドロキシナフタレン類(A)とホルムアルデヒドとの反応割合〔(A)/(B)〕がモル比で0.5~1.5の範囲となる条件であり、前記有機溶剤がブタノール、オクタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの何れかであり、且つ、水の存在量がヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対し30~300質量部となる条件で前記反応を行うことを特徴とするノボラック樹脂の製造方法。

【請求項2】

前記水の存在量がヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対し35~250である請求項1記載のノボラック樹脂の製造方法。

【請求項3】

前記ヒドロキシナフタレン類(A)が2,7-ジヒドロキシナフタレンである請求項1記載のノボラック樹脂の製造方法。

【請求項4】

前記ヒドロキシナフタレン(A)とホルムアルデヒドとの反応割合〔(A)/(B)〕が0.6~1.4の範囲である請求項3記載のノボラック樹脂の製造方法。

【請求項5】

前記有機溶剤の存在量がヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対し50~500

である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のノボラック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、キノン体に代表される数平均分子量が300以下の副産物（以下、低分子量体と略記する）や未反応原料（残モノマー）の混在量が少なく、かつ、目的に応じた分子量のジヒドロキシナフタレン骨格を繰り返し単位として有するノボラック樹脂を効率良く得る事ができる製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ノボラック樹脂等のフェノール樹脂は得られる硬化物の寸法安定性、電気絶縁性及び耐薬品性などに優れ、これらの特性を利用し、エポキシ樹脂の硬化剤、エポキシ樹脂の原料等に用いられている。

【0003】

ノボラック樹脂は、例えば、ジヒドロキシナフタレン類とアルデヒド類との縮合物が知られている。このような縮合物としては、例えば、1,6-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとを縮合させて高分子量化したジヒドロキシナフタレン骨格を繰り返し単位として有するノボラック樹脂が知られている（例えば、特許文献1参照。）。該特許文献1には、例えば、1,6-ジヒドロキシナフタレン1-ナフトール1600g（10モル）、メチルイソブチルケトン3000g及びシュウ酸100gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら80℃で41%ホルマリン512g（7.0モル）を1時間要して滴下し、その後、未反応の1,6-ジヒドロキシナフタレンを除いて数平均分子量が450程度（水酸基当量が84g/eq）のノボラック樹脂が記載されている。

【0004】

ノボラック樹脂には製造時の副産物として上記低分子量体や未反応原料が混在している。これらの低分子量体、残モノマーはノボラック樹脂を製造する際に環境中に放出される為、製造環境を悪化させる。また、ノボラック樹脂を使用する際にも環境中に放出される為、作業環境も悪化させる。

【0005】

ノボラック樹脂中の低分子量体や残モノマーの残存量を減少させるには、前記特許文献1に記載されているノボラック樹脂の製造方法のように反応を長時間進行させて高分子量化させ、その後未反応の1,6-ジヒドロキシナフタレンや低分子量体を除去すれば良い。このように高分子量化したノボラック樹脂は通常、耐熱性は向上するが、樹脂の溶解性が低下するという問題点がある。その為、前記特許文献1に記載の製造方法では、樹脂の溶解性が要求されるような分野で好適に用いることが出来るノボラック樹脂を得るのは困難である。しかも、このように高分子量化させても、特許文献1の実施例において、未反応の1,6-ジヒドロキシナフタレンを除去しないという記載からも明らかな通り、残モノマーがノボラック樹脂に混入してしまい、市場で要求されているレベルの低分子量体や残モノマーの量が少ないノボラック樹脂を得ることは困難である。

【0006】

また、ノボラック樹脂中の低分子量体や残モノマーの残存量を減少させるには、ノボラック樹脂を製造した後に再沈、再結晶、水蒸気蒸留等の手段によりノボラック樹脂から低分子量体や残モノマーを除去する方法もある。この方法によれば、分子量の小さいノボラック樹脂も得る事ができる。例えば、2,6-ジヒドロキシナフタレンとパラヒドロキシベンズアルデヒドとを塩基性触媒存在下で縮合させ分子量の小さい縮合物を得た後、該縮合物をアセトン中で再結晶させ、低分子量体や残モノマーを除去する方法が知られている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、特許文献2に開示されているような、ノボラック樹脂を製造した後に低分子量体、残モノマーを除去する方法は、製造工程数が増え、生産効率が低くなる問題がある。そして、触媒として酸性触媒を使用した場合でも製造工程数が増え、生産効率が低くなる。

10

20

30

40

50

【0007】

以上の通り、低分子量体や残モノマーの混在量が少なく、かつ、目的に応じた分子量のジヒドロキシナフタレン骨格を繰り返し単位として有するノボラック樹脂を効率良く得られる製造方法は見出されていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2001-042525号公報

【特許文献2】特開2006-098869号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、低分子量体や残モノマーの混在量が少なく、かつ、目的に応じた分子量のジヒドロキシナフタレン骨格を繰り返し単位として有するノボラック樹脂を効率良く得る事ができる製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記状況を鑑みて鋭意検討したところ、前記特許文献1のメタクレゾール、パラクレゾール及び37%ホルマリンを用いて得られるノボラック樹脂の製造例において、使用するメタクレゾール、パラクレゾールのかわりにヒドロキシナフタレン類を用い、更に、ヒドロキシナフタレン類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下に反応させる際に前記ヒドロキシナフタレンをホルムアルデヒドに対してモル比で0.5~1.5の範囲となる条件で、且つ、水の存在量がヒドロキシナフタレン類100質量部に対し30~300質量部と従来よりも多くなるような条件を選択することにより、再結晶、水蒸気蒸留等の手段を用いずとも低分子量体や残モノマーの混在量が少ないノボラック樹脂が得られること、ヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとの反応割合を上記0.5~1.5の範囲の中から適宜選択することにより、目的に応じた分子量のノボラック樹脂を得る事ができること等を見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

即ち、本発明は、ヒドロキシナフタレン類(A)とホルムアルデヒド(B)とを、有機溶剤と水を含む系内で酸触媒下に反応させるノボラック樹脂の製造方法であって、前記ヒドロキシナフタレン(A)とホルムアルデヒドとの反応割合〔(A)/(B)〕がモル比で0.5~1.5の範囲となる条件で、且つ、水の存在量がヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対し30~300質量部となる条件で前記反応を行うことを特徴とするノボラック樹脂の製造方法を提供するものである。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、低分子量体や残モノマーの残存量が少なく、かつ、目的に応じた分子量のジヒドロキシナフタレン由来の骨格を有するノボラック樹脂を効率良く得る事ができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の製造方法で用いるヒドロキシナフタレン類(A)としては、例えば、-ナフトール、-ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。これらの化合物を単独または2種以上を組み合わせ使用しても良い。これらの化合物の中でもホルムアルデヒド(B)との反応性が良好なことから2,7-ジヒドロキシナフタレンが好ましい。

【0014】

本発明の製造方法では、本発明の効果を損なわない範囲でヒドロキシナフタレン類(A)

50

)以外の芳香族性水酸基を有する化合物を併用することもできる。芳香族性水酸基を有する化合物としては、例えば、フェノール類等が挙げられる。

【0015】

前記フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等が挙げられる。

【0016】

本発明の製造方法で、ヒドロキシナフタレン以外の芳香族性水酸基を有する化合物を併用する場合、その使用量としては、ヒドロキシナフタレン100質量部に対して0.1~10質量部が好ましい。

【0017】

本発明で用いるホルムアルデヒド(B)は、ホルムアルデヒド(HCOH)のほか、ホルムアルデヒドの水溶液(ホルマリン)、パラホルムアルデヒド、トリオキサンも含む。ホルムアルデヒド(B)は、ホルムアルデヒドの水溶液であるパラホルムアルデヒドが好ましい。

【0018】

本発明の製造方法では、本発明の効果を損なわない範囲でホルムアルデヒド(B)以外のアルデヒド類を併用してよい。他のアルデヒド類としては、例えば、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、ブロムベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0019】

本発明の製造方法で、ホルムアルデヒド以外のアルデヒド類を併用する場合、その使用量としては、ホルムアルデヒド100質量部に対して0.1~20質量部が好ましい。

【0020】

本発明の製造方法で用いる有機溶媒としては、例えば、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられる。中でも、水層と有機層の分離性からメチルイソブチルケトンが好ましい。

【0021】

本発明の製造方法で用いる有機溶媒の使用割合としては、ヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対して有機溶媒50~500質量部が、反応速度が十分早く効率良くノボラック樹脂が得られること、ノボラック樹脂の製造後の蒸留による溶剤除去の時間が比較的短時間ですむこと等の理由から好ましく、100~500質量部がより好ましい。

【0022】

本発明の製造方法では、ヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対し、30~300質量部の水を用いる。前記特許文献1に記載のノボラック樹脂の製造方法ではヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対して水を18質量部用いている。本発明では従来に比べて多量の水を反応系内に存在させる事により、分子量の大きさに関わりなく低分子量体、残モノマーの残存量が少ないノボラック樹脂が得られることを見出した。反応系内の水の量としてはヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対して35~250質量部が、分子量の大きさに関わりなく低分子量体、残モノマーの残存量が少ないノボラック樹脂が得られることに加えて、反応時間も短く、廃水処理の手間も大きくかからないことから好ましい。

【0023】

本発明で用いる酸触媒としては、硫酸、塩酸、硝酸、臭化水素酸、過塩素酸などの鉱酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、モノクロ酢酸、ジクロル酢酸等が挙げられる。中でも、強酸性を示し、ヒドロキシナフタレン類(A)とホルムアルデヒド(B)との反応を高活性で促進することから、p-トルエンスルホン酸が好ましい。

【0024】

本発明において、前記ヒドロキシナフタレン類(A)として2,7-ジヒドロキシナフタレンを用いることにより得られる縮合物は対称性に富む構造となり、ガラス転移温度(

10

20

30

40

50

Tg)が高く耐熱性が向上する、低熔融粘度となり取り扱い性が向上すると期待される。従来、2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとの縮合物は2量体しか得られないというのが当業者の常識であった。この常識に反して酸触媒としてp-トルエンスルホン酸を用いることにより当業者の常識に反して2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとの縮合物が2量体で反応が進行しないということなく高分子量化するという知見も本発明者らは本発明を完成する過程で見出している。尚、2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとを縮合させる温度は60~90が好ましい。

【0025】

本発明の製造方法の具体例を説明する。まず、温度計、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコにヒドロキシナフタレン類(A)、有機溶剤、ホルムアルデヒド(B)及び水を仕込む。ヒドロキシナフタレン類(A)、有機溶剤、ホルムアルデヒド(B)及び水を仕込んだ後、攪拌する。攪拌しながら酸触媒を添加する。酸触媒の使用量は、通常ヒドロキシナフタレン類(A)100質量部に対して0.01~5質量部である。それ以上用いても構わないが、中和工程に大量のアルカリと、それに余分な時間を有することになるので、適宜決定すればよい。

10

【0026】

反応系にヒドロキシナフタレン類(A)、ホルムアルデヒド(B)、有機溶剤及び水を仕込むことにより、ヒドロキシナフタレン類(A)が有機溶媒相中に溶解乃至分散し、且つ、ホルムアルデヒド類(B)が水相中に溶解乃至分散する。本発明の製造方法では反応系中の有機溶媒相と水層とは攪拌しても「均一」に混ざり合う(溶解)ものではなく、「不均一」の状態となっている。本発明の製造方法では二つの層が「不均一」の状態を形成していればよく、有機層の一部が水層と「均一」に混ざっていても良いし、水層の一部が有機層と「均一」に混ざっていても良い。従って、本願発明の製造方法では不均一系でヒドロキシナフタレン類(A)とホルムアルデヒド(B)とを反応させることになる。尚、ヒドロキシナフタレン類(A)の一部が水中に溶解乃至分散していても良いし、ホルムアルデヒド(B)の一部が有機溶媒中に溶解乃至分散していても良い。

20

【0027】

p-トルエンスルホン酸を添加した後、反応系を昇温する。温度は例えば50~100であるが、前述したように本発明の製造方法で用いる原料として2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドを用い、反応触媒としてp-トルエンスルホン酸を用いると共に2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとの反応(縮合)温度を50~100にすることにより、2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとの縮合が2量体までで終了してしまうことなく高分子量が可能となる。反応温度としては60~90がより好ましい。

30

【0028】

反応温度まで昇温した後攪拌下、ヒドロキシナフタレン類(A)とアルデヒド類(B)とを反応させる。反応時間は、通常0.5~10時間である。

【0029】

反応終了後、反応系を分液ロートに移し、水層を有機層から分離除去する。その後、有機層を洗浄液が中性を示すまで洗浄する。洗浄後、有機層を加熱・減圧下に放置し、有機層から有機溶剤を除去することにより未反応モノマーの残存量が少ないノボラック樹脂を得ることができる。

40

【0030】

本発明の製造方法で得られるノボラック樹脂は、エポキシ硬化剤、エポキシ樹脂原料、電子材料等の分野で利用できる。具体的には、前記ノボラック樹脂は半導体フォトレジスト用の組成物等の感光性樹脂組成物の原料として有用であることに加え、例えば、熱硬化性レゾール型フェノール樹脂溶液に添加することで摩擦材、摩擦材用接着剤、金属接着剤、研磨材、砥石、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の各種繊維強化プラスチック；プリント配線基板用積層板及びプリプレグ、鋳物等の分野で使用することができ、優れた耐熱性、機械的強度等示すことができる。

50

【実施例】

【0031】

以下に、実施例、比較例により本発明の製造方法をさらに詳細に説明する。例中特に断りの無い限り「部」、「%」は質量基準である。

【0032】

本発明の製造方法において、樹脂の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。その測定条件を以下に示す。

【0033】

測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8220

カラム ; 東ソー株式会社製ガードカラム H_XL-H

+ 東ソー株式会社製 TSKgel G5000H_XL

+ 東ソー株式会社製 TSKgel G4000H_XL

+ 東ソー株式会社製 TSKgel G3000H_XL

+ 東ソー株式会社製 TSKgel G2000H_XL

検出器 ; RI (示差屈折計)

データ処理 : 東ソー株式会社製 SC-8010

測定条件 : カラム温度 40

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0 ml / 分

標準 ; ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で 0.4 重量% のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (100 μl)

【0034】

実施例 1

温度計、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、2,7-ジヒドロキシナフタレン 160 g (1.0 モル)、メチルイソブチルケトン 400 g、水 96 g 及び 92% パラホルムアルデヒド 27.7 g (0.85 モル) を仕込んだ。続いて攪拌しながら 50% 濃度に調整したパラトルエンスルホン酸の水溶液 4.8 g を添加した。反応系内の水の量は 2,7-ジヒドロキシナフタレン 100 質量部に対し、62.9 質量部である。その後、攪拌しながら 80 に昇温し、2 時間反応させた。反応中、有機層と水層は完全に相溶した「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。反応終了後、系内の溶液を分液ロートに移し水層を有機層から分離除去した。次いで洗浄水が中性を示すまで水洗後、有機層から溶媒を加熱減圧下に除去し、フェノール樹脂 (2,7-ジヒドロキシナフタレン由来の骨格を有するノボラック樹脂) を 165 g 得た。

【0035】

得られたフェノール樹脂を GPC 分析したところ、該フェノール樹脂中の数平均分子量 (M_n) が 300 未満の生成物の含有率は合計で 2.5% であり、残モノマー (未反応の原料 2,7-ジヒドロキシナフタレン) の含有率は 0.51% であった。また、電界脱離質量分析法 (FD-MS) によるチャートから、原料 (2,7-ジヒドロキシナフタレン) と比較してメチレン結合による伸張物が確認できた。更に、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による測定チャートから芳香族エーテル由来の吸収 (1250 cm⁻¹) は発見できず、これにより、本実施例では水酸基同士の脱水エーテル化反応 (水酸基が消失) は生じず、メチレン結合を有したノボラック樹脂が得られたと推定した。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量 (M_w) は 1214 であった。

【0036】

実施例 2

水の添加量を 96 g から 208 g としたほかは実施例 1 と同様の操作を行い、フェノール樹脂 162 g を得た。反応系内の水の量は 2,7-ジヒドロキシナフタレン 100 質量部に対し、132.9 質量部である。反応中、有機層と水層は完全に相溶した状態である「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。

10

20

30

40

50

【0037】

得られたフェノール樹脂をGPC分析したところ、該フェノール樹脂中のMnが300未満の生成物の含有率は合計で2.4%であり、残モノマーの含有率は0.42%であった。また、電界脱離質量分析法(FD-MS)によるチャートから、原料(2,7-ジヒドロキシナフタレン)と比較してメチレン結合による伸張物が確認できた。更に、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による測定チャートから芳香族エーテル由来の吸収(1250 cm^{-1})は発見できず、これにより、本実施例では水酸基同士の水酸エーテル化反応(水酸基が消失)は生じず、メチレン結合を有したノボラック樹脂が得られたと推定した。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量(Mw)1056であった。

【0038】

実施例3

水の添加量を96gから320gとしたほかは実施例1と同様の操作を行い、フェノール樹脂166gを得た。反応系内の水の量は、2,7-ジヒドロキシナフタレン100質量部に対し、水を202.9質量部添加したことになる。反応中、有機層と水層は完全に相溶した状態である「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。

【0039】

得られたフェノール樹脂をGPC分析したところ、該フェノール樹脂中のMnが300未満の生成物の含有率は合計で2.23%であり、残モノマーの含有率は0.34%であった。また、電界脱離質量分析法(FD-MS)によるチャートから、原料(2,7-ジヒドロキシナフタレン)と比較してメチレン結合による伸張物が確認できた。更に、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による測定チャートから芳香族エーテル由来の吸収(1250 cm^{-1})は発見できず、これにより、本実施例では水酸基同士の水酸エーテル化反応(水酸基が消失)は生じず、メチレン結合を有したノボラック樹脂が得られたと推定した。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量(Mw)895であった。

【0040】

実施例4

水の添加量を96gから48gとしたほかは実施例1と同様の操作を行い、フェノール樹脂166gを得た。反応系内の水の量は2,7-ジヒドロキシナフタレン100質量部に対し、32.8質量部である。反応中、有機層と水層は完全に相溶した状態である「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。

【0041】

得られたフェノール樹脂をGPC分析したところ、該フェノール樹脂中のMnが300未満の生成物の含有率は合計で2.59%であり、残モノマーの含有率は0.74%であった。また、電界脱離質量分析法(FD-MS)によるチャートから、原料(2,7-ジヒドロキシナフタレン)と比較してメチレン結合による伸張物が確認できた。更に、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による測定チャートから芳香族エーテル由来の吸収(1250 cm^{-1})は発見できず、これにより、本実施例では水酸基同士の水酸エーテル化反応(水酸基が消失)は生じず、メチレン結合を有したノボラック樹脂が得られたと推定した。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量(Mw)1408であった。

【0042】

実施例5

水の添加量を96gから464gとしたほかは実施例1と同様の操作を行い、フェノール樹脂166gを得た。反応系内の水の量は2,7-ジヒドロキシナフタレン100質量部に対し、293質量部である。反応中、有機層と水層は完全に相溶した状態である「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。

【0043】

得られたフェノール樹脂をGPC分析したところ、該フェノール樹脂中のMnが300未満の生成物の含有率は合計で1.95%であり、残モノマー(未反応の原料2,7-ジヒドロキシナフタレン)の含有率は0.29%であった。また、電界脱離質量分析法(F

10

20

30

40

50

D - M S) によるチャートから、原料 (2 , 7 - ジヒドロキシナフタレン) と比較してメチレン結合による伸張物が確認できた。更に、フーリエ変換赤外分光光度計 (F T - I R) による測定チャートから芳香族エーテル由来の吸収 (1 2 5 0 c m - 1) は発見できず、これにより、本実施例では水酸基同士の脱水エーテル化反応 (水酸基が消失) は生じず、メチレン結合を有したノボラック樹脂が得られたと推定した。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量 (M w) 6 4 6 であった。

【 0 0 4 4 】

比較例 1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン 1 6 0 g (1 . 0 モル)、メチルイソブチルケトン 3 0 0 g 及び 4 9 % 水酸化ナトリウム水溶液 4 0 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 8 0 ° でホルマリン 3 6 . 5 g (0 . 5 モル) を 1 時間要して滴下した。反応中、有機層と水層は完全に相溶した状態である「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。反応終了後、反応に使用した水酸化ナトリウムを同じモル数の塩酸で中和した。系内の溶液を分液ロートに移し水層を有機層から分離除去した。次いで洗浄水が中性を示すまで水洗後、有機層から溶媒を加熱減圧下に除去し、反応物を 1 6 2 g 得た。

10

【 0 0 4 5 】

得られた反応物を G P C 分析したところ、数平均分子量 (M n) が 4 4 1 の化合物が存在している事が確認できた。該フェノール樹脂中の M n が 3 0 0 未満の生成物の含有率は合計で 0 . 9 % であり、残モノマー (未反応の原料 2 , 7 - ジヒドロキシナフタレン) の含有率は 0 . 9 % であった。重水素置換ジメチルホルムアミドを溶媒とした炭素 1 3 N M R より、2 量体が得られたと推定した。

20

【 0 0 4 6 】

比較例 2

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン 1 6 0 g (1 . 0 モル)、9 2 % パラホルムアルデヒド 2 4 g (0 . 7 モル) を仕込んだ。窒素気流下、攪拌しながら 5 0 % パラトルエンスルホン酸水溶液 5 . 7 g を添加した。反応系の水の量は、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン 1 0 0 質量部に対し 3 質量部である。その後、攪拌しながら 1 0 0 ° へ昇温し 2 時間反応した。反応終了後、固型分をろ過で取り出し、2, 7 - ジヒドロキシナフタレンとパラホルムアルデヒドの反応物 1 6 5 g を得た。

30

【 0 0 4 7 】

得られた反応物を G P C 分析したところ、数平均分子量 (M n) が 4 4 1 の化合物が存在している事が確認できた。該フェノール樹脂中の M n が 3 0 0 未満の生成物の含有率は合計で 1 . 6 6 % であり、残モノマー (未反応の原料 2 , 7 - ジヒドロキシナフタレン) の含有率は 1 . 6 6 % であった。重水素置換ジメチルホルムアミドを溶媒とした炭素 1 3 N M R より、2 量体が得られたと推定した。

【 0 0 4 8 】

比較例 3

水の添加量を 9 6 g から 4 1 g としたほかは実施例 1 と同様の操作を行い、フェノール樹脂 1 6 6 g を得た。反応系の水の量は、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン 1 0 0 質量部に対し 2 8 . 5 質量部である。反応中、有機層と水層は完全に相溶した状態の「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。

40

【 0 0 4 9 】

得られたフェノール樹脂を G P C 分析したところ、該フェノール樹脂中の M n が 3 0 0 未満の生成物の含有率は合計で 3 . 9 6 % であり、残モノマーの含有率は 0 . 8 8 % であった。M n が 3 0 0 未満の生成物の含有率が 3 % を超える結果となった。また、電界脱離質量分析法 (F D - M S) によるチャートから、原料 (2 , 7 - ジヒドロキシナフタレン) と比較してメチレン結合による伸張物が確認できた。更に、フーリエ変換赤外分光光度計 (F T - I R) による測定チャートから芳香族エーテル由来の吸収 (1 2 5 0 c m - 1

50

)は発見できず、これにより、本比較例では水酸基同士の水酸基同士の脱水エーテル化反応(水酸基が消失)は生じず、メチレン結合を有したノボラック樹脂が得られたと推定した。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量(Mw)1410であった。

【0050】

比較例4

水の添加量を96gから28gとし、92%パラホルムアルデヒドの使用量を19.2g(0.56モル)としたほかは実施例1と同様の操作を行い、フェノール樹脂166gを得た。反応系の水の量は、2,7-ジヒドロキシナフタレン100質量部に対し19.9質量部である。反応中、有機層と水層は完全に相溶し「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。

10

【0051】

得られたフェノール樹脂をGPC分析したところ、該フェノール樹脂中のMnが300未満の生成物の含有率は合計で5.6%であり、残モノマーの含有率は3.5%であった。Mnが300未満の生成物の含有率が3%、残モノマーが1%を超える結果となった。電界脱離質量分析法(FD-MS)によるチャートから、原料(2,7-ジヒドロキシナフタレン)と比較してメチレン結合による伸張物が確認できた。更に、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による測定チャートから芳香族エーテル由来の吸収(1250 cm^{-1})は発見できず、これにより、本比較例では水酸基同士の脱水エーテル化反応(水酸基が消失)は生じず、メチレン結合を有したノボラック樹脂が得られたと推定した。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量(Mw)860であった。

20

【0052】

比較例5

水の添加量を96gから510gとしたほかは実施例1と同様の操作を行い、フェノール樹脂166gを得た。反応系の水の量は、2,7-ジヒドロキシナフタレン100質量部に対し322質量部である。反応中、有機層と水層は完全に相溶し「均一」とはなっておらず、「不均一」であった。

【0053】

得られたフェノール樹脂をGPC分析したところ、該フェノール樹脂中のMnが300未満の生成物の含有率は合計で2.1%であり、残モノマーの含有率は0.29%であった。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量(Mw)720であった。

30

反応系の水の量が2,7-ジヒドロキシナフタレン100質量部に対し、300質量部以上でもMnが300未満の生成物や残モノマーが少ない樹脂が得られたが、釜収率が悪化し、また、廃水が多くなってしまった。

フロントページの続き

- (72)発明者 秋山 敬幸
千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内
- (72)発明者 木田 成信
千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2003-201324(JP,A)
特開2007-031527(JP,A)
特開2005-095933(JP,A)
特開2001-042525(JP,A)
特開平05-097972(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 8/00-8/38
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)